

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
 ACCESSION NUMBER: 2001-184295 [19] WPIDS
 DOC. NO. CPI: C2001-055374
 TITLE: Composition useful as adhesive, comprises aqueous, polymer dispersion prepared by emulsion polymerization of ethylene, mixture of vinyl esters and ethylenically unsaturated monomers.
 DERWENT CLASS: A14 A17 A81 G03
 INVENTOR(S): KUENSTLE, H; WEISSGERBER, R
 PATENT ASSIGNEE(S): (WACK) WACKER CHEM GMBH
 COUNTRY COUNT: 25
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
EP 1069169	A1	20010117	(200119)*	GE	11	C09J004-00	
R: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI							
DE 19931827	A1	20010118	(200119)			C09J101-04	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
EP 1069169	A1	EP 2000-111941	20000615
DE 19931827	A1	DE 1999-19931827	19990708

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1999-19931827 19990708

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C09J004-00; C09J101-04

SECONDARY: C08F210-02; C08F218-08; C08F218-10; C09J131-02

BASIC ABSTRACT:

EP 1069169 A UPAB: 20010405

NOVELTY - An adhesive composition having low emissions, comprises an aqueous, protective colloid free polymer dispersion prepared by radically initiated emulsion polymerization of ethylene, a mixture of vinyl esters, an ethylenically unsaturated 3-4C mono- or di-carboxylic acid, an ethylenically unsaturated, hydroxyalkyl functionalized comonomer and other ethylenically unsaturated comonomers.

DETAILED DESCRIPTION - An adhesive composition (I) having low emissions, comprises an aqueous, protective colloid free polymer dispersion or powder that is redispersible in water. (I) is based on a vinyl acetate-ethylene mixed polymer prepared by radically initiated emulsion polymerization in an aqueous medium and in the presence of an emulsifier of a comonomer mixture comprising (A) 5-50 wt.% ethylene (B) 2-80 wt.% of a vinyl ester of a 1-9C carboxylic acid, whose derived homopolymer has a Tg of greater than 0 deg. C, (C) 5-70 wt.% of a vinyl ester of a 8-13 C carboxylic acid, whose derived homopolymer has a Tg of less than 0 deg. C (D) 0.5-10 wt.% of an ethylenically unsaturated 3-4C mono- or dicarboxylic acid (E) 0-10 wt.% of an ethylenically unsaturated, hydroxyalkyl functionalized comonomer (F) 0-10 wt.% of other ethylenically unsaturated comonomers. The resulting polymer dispersion is optionally dried.

USE - The adhesive composition (I) is useful as a wall, floor or ceiling adhesive. (claimed)

ADVANTAGE - The adhesive is water based and has a low level of emissions.

Dwg.0/0

TECHNOLGY FOCUS:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EP 1069169 A1 UPTX: 20010405

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: (B) is vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, 1-methylvinyl acetate, vinyl pivalate and/or a vinyl ester of a 9C alpha-branched, monocarboxylic acid.

(C) is vinyl-2-ethylhexanoate, vinyl laurate, a vinyl ester of a 10-11C alpha-branched monocarboxylic acid and/or a vinyl ester of a branched 10-13C monocarboxylic acid.

(D) is acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, fumaric acid and/or maleic acid.

(E) is a methacrylic acid- and/or an acrylic acid hydroxyalkyl ester with a 1-5C alkyl group.

(F) is an ethylenically unsaturated carboxylic acid amide, ethylenically unsaturated sulfonic acid or salts and/or vinylpyrrolidone.

The composition (I) comprises (A) 10-40 wt.% ethylene, (B) 35-70 wt.% vinyl acetate, (C) 10-45 wt.% VeoVal10(RTM; vinyl ester) and/or VeoVal11(RTM; vinyl ester), (D) 2-6wt. % acrylic acid and/or methacrylic acid (E) 0-5 wt.% hydroxyethyl acrylate and (F) 0-2 wt.% acrylamide.

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A12-A05B; G03-B02D1; G03-B02D2; G03-B02D3

=>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 069 169 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.01.2001 Patentblatt 2001/03

(51) Int. Cl.⁷: **C09J 4/00**, C08F 218/08,
C08F 218/10, C08F 210/02,
C09J 131/02

(21) Anmeldenummer: 00111941.1

(22) Anmeldetag: 15.06.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 08.07.1999 DE 19931827

(71) Anmelder: Wacker-Chemie GmbH
81737 München (DE)

(72) Erfinder:

- Künstle, Holger, Dr.
84489 Burghausen (DE)
- Weissgerber, Rudolf, Dr.
84489 Burghausen (DE)

(74) Vertreter:

Schuderer, Michael, Dr. et al
Wacker-Chemie GmbH
Zentralabteilung Patente
Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(54) **Emissionsarme Klebemittel auf Basis einer wässrigen, schutzkolloidfreien Polymerdispersion von Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisaten**

(57) Gegenstand der Erfindung sind emissionsarme Klebemittel auf Basis einer wässrigen, schutzkolloidfreien Polymerdispersion oder daraus erhältlich, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern von Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisaten erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation, in wässrigem Medium und in Gegenwart von einem oder mehreren Emulgatoren, eines Comonomergemisches aus

Gesamtgewicht der Comonomere bezogen sind und sich auf 100 Gew.-% aufaddieren und die damit erhaltene Dispersion gegebenenfalls getrocknet wird.

- a) 5 bis 50 Gew.-% Ethylen,
 - b) 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 9 C-Atomen, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur $T_g > 0^\circ\text{C}$ aufweisen,
 - c) 5 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester aus der Gruppe der Vinylester von verzweigten Carbonsäuren mit 8 bis 13 C-Atomen, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur $T_g < 0^\circ\text{C}$ aufweisen,
 - d) 0.5 bis 10 Gew.-% eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 4 C-Atomen,
 - e) 0 bis 10 Gew.-% ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte, hydroxyalkylfunktionelle Comonomere,
 - f) 0 bis 10 Gew.-% weitere einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere,
- wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf das

EP 1 069 169 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft emissionsarme Klebemittel auf Basis einer wässrigen, schutzkolloidfreien Polymerdispersion oder daraus erhältlichem, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern von Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisaten.

[0002] Es ist bekannt, Dispersionen auf Basis von Acrylatpolymerisaten als Haftkleber und Fußbodenkleber einzusetzen. Diese Dispersionen eignen sich für Anwendungen als Haft- und Fußbodenkleber, da aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur der Acrylatpolymere, üblicherweise auf Basis von Butylacrylat bzw. 2-Ethylhexylacrylat, die erforderliche Oberflächenklebrigkeit erreicht wird. Aus der EP-A 17986 (US-A 4322516) sind Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisate mit einem hohen Anteil an Acrylsäureester bekannt, welche auch ohne den Zusatz klebrigmachender Harze gute Oberflächenklebrigkeit zeigen. Die EP-A 185356 (US-A 4831077) und die EP-A 216210 (US-A 4997879) betreffen Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisate mit Acrylatanteil, welche aufgrund der Copolymerisation von hydroxyfunktionellen Comonomeren auch bei erhöhter Temperatur noch ausgezeichnete Adhäsion aufweisen.

[0003] Acrylathaltige Dispersionen setzen allerdings auf alkalischem Untergrund bei pH > 9.0 durch Verseifung der Estergruppe die entsprechenden Alkohole frei. So wird aus Butylacrylat Butanol und aus 2-Ethylhexylacrylat 2-Ethylhexanol freigesetzt, die an die Umgebungsluft abgegeben werden können. Da dieser Prozeß der Verseifung nicht zu stoppen ist, werden über Wochen, Monate und Jahre aus der applizierten Dispersion diese Alkohole an die Umwelt abgegeben.

[0004] Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Klebemittel-Dispersion zu entwickeln, bei der diese Emissionsproblematik nicht auftritt, die aber bezüglich Oberflächenklebrigkeit, Adhäsion und Klebrigkeit ein mit Acrylat-haltigen Dispersionen vergleichbares Eigenschaftsprofil aufweist.

[0005] Gelöst wurde die Aufgabe, indem der Acrylat-Anteil im Copolymer durch verzweigte Vinylester-Einheiten ersetzt wird.

[0006] Aus der EP-A 699692 (US-A 5665816) war bekannt, zur Verbesserung der Adhäsion auf unbehandelten Polyolefinuntergründen Klebemitteldispersionen einzusetzen, welche Celluloseether aufgetropft auf Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisate enthalten, wobei die Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisate noch Acrylat-Anteile und Anteile von verzweigten Vinylestern aufweisen. In der EP-A 841351 wird empfohlen, zur Verbesserung der Adhäsion von Haftklebern auf Polyacrylatbasis auf unpolaren Oberflächen, die Acrylate mit Vinylestern von Neo-Säuren zu copolymerisieren. Die US-A 5371137 beschreibt die Verwendung von mit langkettigen Vinylestern modifizierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisaten zur Verbesserung der Haftung an unpolaren Oberflächen.

[0007] Gegenstand der Erfindung sind emissionsarme Klebemittel auf Basis einer wässrigen, schutzkolloidfreien Polymerdispersion oder daraus erhältlichem, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern von Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation, in wässrigem Medium und in Gegenwart von einem oder mehreren Emulgatoren, eines Comonomergemisches aus

- a) 5 bis 50 Gew.-% Ethylen,
 - b) 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 9 C-Atomen, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur $T_g > 0^\circ\text{C}$ aufweisen,
 - c) 5 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester aus der Gruppe der Vinylester von verzweigten Carbonsäuren mit 6 bis 13 C-Atomen, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur $T_g < 0^\circ\text{C}$ aufweisen,
 - d) 0.5 bis 10 Gew.-% eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 4 C-Atomen,
 - e) 0 bis 10 Gew.-% ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte, hydroxyalkylfunktionelle Comonomere,
 - f) 0 bis 10 Gew.-% weitere einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere,
- wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Comonomere bezogen sind und sich auf 100 Gew.-% aufaddieren, und die damit erhaltene Dispersion gegebenenfalls getrocknet wird.

[0008] Vorzugsweise werden 10 bis 40 Gew.-% Ethylen copolymerisiert.

[0009] Geeignete Vinylester b) aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 9 C-Atomen, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur $T_g > 0^\circ\text{C}$ aufweisen, sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 C-Atomen (VeoVa9^R, Handelsname der Firma Shell). Bevorzugt werden Vinylacetat, Vinylpropionat und VeoVa9^R. Besonders bevorzugt wird Vinylacetat. Am meisten bevorzugt werden 45 bis 70 Gew.-% Vinylester b) copolymerisiert.

[0010] Geeignete Vinylester c) aus der Gruppe der Vinylester von verzweigten Carbonsäuren mit 8 bis 12 C-Atomen, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur $T_g < 0^\circ\text{C}$ aufweisen, sind Vinyl-2-Ethylhexanoat, Vinyl-laurat, Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 10 oder 11 C-Atomen (VeoVa10^R, VeoVa11^R, Handelsname der Firma Shell) und Vinylester von verzweigten Monocarbonsäuren mit 10 bis 13 C-Atomen (Exxar

Neo12). Bevorzugt werden die Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 10 oder 11 C-Atomen (VeoVa10^R, VeoVa11^R). Am meisten bevorzugt werden 10 bis 45 Gew.-% Vinylester c) copolymerisiert.

[0011] Geeignete ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren d) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure und Maleinsäure, wobei Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure bevorzugt werden. Besonders bevorzugt werden Acrylsäure und Methacrylsäure. Am meisten bevorzugt werden 2 bis 6 Gew.-% Comonomere d) copolymerisiert.

[0012] Geeignete ethylenisch ungesättigte, hydroxyalkylfunktionelle Comonomere e) sind Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester mit C₁- bis C₅-Alkylrest wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat; vorzugsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat. Am meisten bevorzugt werden 0 bis 5 Gew.-% Comonomere e) copolymerisiert.

[0013] Beispiele für einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere f) sind funktionelle Comonomere wie ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids. Geeignet sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle Comonomere, wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane.

[0014] Die bevorzugten Hilfsmonomere f) sind ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide wie Acrylamid und Methacrylamid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, wie Vinylsulfonsäure sowie Vinylpyrrolidon. Besonders bevorzugt wird Acrylamid. Am meisten bevorzugt werden 0 bis 2 Gew.-% Comonomere f) copolymerisiert.

[0015] Die Angaben in Gewichtsprozent addieren sich in den Copolymerisaten jeweils auf 100 Gew.-% auf. Im allgemeinen erfolgt die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere so, daß eine Glasübergangstemperatur T_g von kleiner als 0°C, vorzugsweise -60°C bis -10°C resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. **1**, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. T_g-Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

[0016] Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus den folgenden Comonomereinheiten:

10 bis 40 Gew.-% Ethylen, b) 35 bis 70 Gew.-% Vinylacetat, c) 10 bis 45 Gew.-% VeoVa10^R und/oder VeoVa11^R, d) 2 bis 6 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, e) 0 bis 5 Gew.-% Hydroxyethylacrylat und f) 0 bis 2 Gew.-% Acrylamid.

[0017] Die Herstellung nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren, erfolgt bei 30°C bis 90°C, vorzugsweise 45°C bis 70°C, und bei einem Druck von 30 bis 100 bar abs., vorzugsweise 40 bis 80 bar abs. Die Polymerisation kann im Batchverfahren, wobei alle Komponenten im Reaktor vorgelegt werden, und im Dosiervverfahren, wobei einzelne oder mehrere Komponenten während der Polymerisation zugeführt werden, durchgeführt werden. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden. Bevorzugt wird das Batchverfahren bei dem die Comonomerkomponenten a), b) und c) vorgelegt werden und Initiatoren, Emulgatoren sowie gegebenenfalls weitere Comonomere d), e) und f) zudosiert werden.

[0018] Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen, beispielsweise Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, tert.-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid, Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril, anorganische Initiatoren wie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxyssäure wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxylyate wie Natriumhydroxymethansulfonat (Rongalith), und Ascorbinsäure bzw. Isoascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

[0019] Bevorzugt werden Redoxkatalysatorkombinationen mit Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzen der Peroxodischwefelsäure als Oxidationskomponente und Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure als Reduktionsmittel.

[0020] Die Stabilisierung des Polymerisationsansatzes erfolgt mittels Emulgatoren, unter Ausschluß von Schutz-

koiloiden. Die Gesamtmenge an Emulgator beträgt vorzugsweise 0.1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0.5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren. Geeignete Emulgatoren sind anionische oder nichtionische Emulgatoren oder deren Gemische, beispielsweise:

- 5 1) Alkylsulfate, besonders solche mit einer Kettenlänge von 8 bis 13 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten.
- 2) Sulfonate, besonders Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 13 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert
- 10 sein.
- 3) Phosphorsäureester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, besonders Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- und Alkylaryletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 50 EO-Einheiten.
- 4) Alkylpolyglykolether bevorzugt mit 8 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten mit 8 bis 20 C-Atomen.
- 15 5) Alkylarylpolyglykolether bevorzugt mit 8 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten.
- 6) Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymere bevorzugt mit 8 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten.

[0021] Bevorzugt werden Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten, wie sulfatierte Nonylphenoioethoxylate und sulfatierte Isotridecylethoxylate.

[0022] Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und Acetaldehyd, vorzugsweise in Mengen von 0.1 bis 3.0 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, zugesetzt werden.

[0023] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 65 Gew.-%. Zur Herstellung der in Wasser redispersierbaren Dispersionspulver werden die wässrigen Dispersionen in bekannter Weise getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung und vorzugsweise Sprühtrocknung.

[0024] Die Klebemittel eignen sich vor allem für Anwendungen als Haftkleber und als Bodenwand-, Wand- und Deckenklebstoff. Bevorzugter Anwendungsbereich ist der als Bodenklebstoff zur Verklebung von elastischen und textilen Belägen. Besonders bevorzugt wird die Anwendung als emissionsarmer Fußbodenkleber. Geeignete Rezepturen für Fußbodenkleber enthalten im allgemeinen 15 bis 50 Gew.-% Dispersion, 5 bis 35 Gew.-% klebrigmachendes Harz, 15 bis 50 Gew.-% Füllstoff, wobei sich die Anteile in Gew.-% jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren. Für Wand- und Deckenklebstoffe kann diese Rezeptur auch in Kombination mit natürlichen Verdickungsmitteln wie Cellulose und Stärke oder mit synthetischen Verdickungsmitteln eingesetzt werden. In diesen beiden Anwendungsbereichen erfolgt der Einsatz der genannten Rezeptur häufig auch ohne Zusatz von klebrigmachenden Harzen. Typische Rezepturen für Haftkleber basieren häufig nur auf der Klebstoffdispersion. Gegebenenfalls können klebrigmachende Harze oder Verarbeitungshilfsmittel zugegeben werden.

[0025] Vorteilhaft an den beanspruchten Systemen ist, daß keine Alkohole wie Butanol oder 2-Ethylhexanol durch Verseifung aus der Dispersion auf alkalischen Untergründen freigesetzt werden können und gleichzeitig die anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere hohe Oberflächenklebrigkeit (Tack), hohe Adhäsion (Schälfestigkeit) und hohe Kohäsion (Scherstandfestigkeit), der acrylathaltigen Dispersionen erreicht werden. Demgegenüber zeigen Vac/E-Systeme mit vergleichbarer Tg nur geringe Kohäsion, Adhäsion und Tack und schlechte Verstreichbarkeit in Fußbodenkleberrezepturen.

[0026] Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

[0027] In einem 21-Rührautoklaven wurden 395 g demineralisiertes Wasser, 5 g eines C₁₅-Alkylsulfonats, 15 g eines ethoxylierten Isotridecylalkohols mit 25 EO-Einheiten, 8 g Acrylsäure, 117 g VeoVa11^R und 643 g Vinylacetat eingewogen. Der pH-Wert wurde mit Natronlauge auf pH = 3.5 eingestellt. Es wurde auf 50°C aufgeheizt und bis 50 bar Ethylen aufgedrückt.

Die Polymerisation wurde gestartet und aufrechterhalten durch gleichzeitige Dosierung von jeweils 10 ml/h Natriumper-sulfat (10 %-ige wässrige Lösung) und 10 ml/h Ascorbinsäure (5 %-ige wässrige Lösung). Nach dem Start erfolgte die kontinuierliche Dosierung von 25 g Acrylsäure und 67 g eines ethoxylierten Isotridecylalkohols mit 25 EO-Einheiten über einen Zeitraum von 4 Stunden. Der pH-Wert wurde während der Polymerisation konstant zwischen 3.7 und 4.7 gehalten. 30 Minuten nach Reaktionsbeginn wurde Ethylen auf 70 bar nachgedrückt und bis Dosierende der Emulgatorlösung der Ethylen-Druck gehalten. Nach Ende der Emulgatordosierung wurden die Initiator-dosierungen bis Reakti-

onsende beibehalten.

Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 62.5 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 6400 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.6. Der Ethylengehalt der Dispersion betrug 22 Gew.-%.

5 Beispiel 2:

[0028] Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen. Es wurden aber 205 g VeoVa11^R und 555 g Vinylacetat eingesetzt. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 61.2 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 4600 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.6.

10

Beispiel 3:

[0029] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Es wurden aber 263 g VeoVa11^R und 497 g Vinylacetat eingesetzt. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 60.9 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 5200 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.4.

15

Beispiel 4:

[0030] Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, aber jeweils 15 ml/h Natriumpersulfat (10 %-ige wässrige Lösung) und 15 ml/h Ascorbinsäure (5 %-ige wässrige Lösung) dosiert. Zusätzlich wurden 0.4 g Dodecylmercaptan in der Acrylsäure-haltigen Emulgatordosierung zugefügt.

20

Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 59.7 % Feststoffgehalt und einer Brookfield Viskosität von 2600 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.5

25 Beispiel 5:

[0031] Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren. Es wurden aber nur 30.75 g VeoVa11^R und 82.25 g Vinylacetat vorgelegt und Ethylen auf 52 bar aufgedrückt. Die restlichen Mengen von 174.25 g veova11^R und 471.75 g Vinylacetat wurden über einen Zeitraum von 5 Stunden kontinuierlich dosiert.

30

Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 59.5 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 8400 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.7.

Beispiel 6:

[0032] Es wurde wie in Beispiel 5 verfahren, aber zusätzlich 15 g Acrylamid in die Vorlage gegeben. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 58.8 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 9700 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.6.

35

Beispiel 7:

[0033] Es wurde wie in Beispiel 5 verfahren, aber zusätzlich 15 g Hydroxyethylacrylat dosiert. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 60.5 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 6400 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.6.

40

45 Beispiel 8:

[0034] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, aber anstelle 117 g VeoVa11^R die gleiche Menge VeoVa10^R eingesetzt. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 61.6 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 4900 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.6.

50

Beispiel 9:

[0035] Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, aber anstelle 205 g VeoVa11^R die gleiche Menge VeoVa10^R eingesetzt. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 60.7 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 4000 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.7.

55

Beispiel 10:

[0036] Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren, aber anstelle 263 g VecVa11^R die gleiche Menge VeoVa10^F eingesetzt. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 61.0 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 6100 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.6.

Vergleichsbeispiel 11:

[0037] Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren, aber als Vinylester-Monomer nur 760 g Vinylacetat und kein VeoVa-Monomer copolymerisiert. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 62.3 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 3800 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.5.

Vergleichsbeispiel 12:

[0038] Es wurde wie in V.bsp. 11 verfahren, aber 150 g Vinylacetat vorgelegt. Die Polymerisation wurde bei 60°C und 58 bar aufgedrücktem Ethylen gestartet. Als Initiatoren wurden 4.5 ml/h t-Butylhydroperoxid (10 %-ig) und 10 ml/h Ascorbinsäure (5 %-ig) verwendet. 610 g Vinylacetat wurden dann über einen Zeitraum von 6 h dosiert. Ethylen wurde auf 75 bar nachgedrückt und bis 2 Stunden nach Ende der Vinylacetat-Dosierung gehalten. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 61.4 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 8400 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.7.

Vergleichsbeispiel 13:

[0039] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, aber 673 g Vinylacetat mit 99 g 2-Ethylhexylacrylat anstelle des VeoVa-Comonomeren copolymerisiert. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 61.2 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 3400 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.7.

Vergleichsbeispiel 14:

[0040] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, aber 569 g Vinylacetat mit 195 g 2-Ethylhexylacrylat anstelle des VeoVa-Comonomeren copolymerisiert. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 60.3 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 3500 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.6.

Vergleichsbeispiel 15:

[0041] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, aber 335 g Vinylacetat mit 460 g 2-Ethylhexylacrylat anstelle des VeoVa-Comonomeren copolymerisiert. Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 61.2 % Feststoffgehalt und einer Brookfield-Viskosität von 3400 mPas bei 20 Upm und einem pH-Wert von 4.7.

Die Klebemittleigenschaften wurden mit folgende Bestimmungsmethoden ermittelt:

[0042] Die zu prüfenden Klebstoffdispersionen wurden für alle Messungen mit einem Rakel in einer solchen Dicke auf die Trägerfolien aufgezogen, daß nach dem Trocknen einen gleichmäßige Polymerisatschicht von 24 bis 26 g/m³ zurückblieb.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Oberflächenklebrigkeit (Tack):

[0043] Ein 20 cm langer und 2.5 cm breiter Klebestreifen (Trägermaterial: polymerweichmacherhaltiges PVC, 0.1 mm dick) wurde in Form einer Schlaufe senkrecht hängend mit der Klebstoffschicht nach außen in den oberen Backen einer Zugprüfmaschine eingespannt. Anschließend wurde die "Schlaufe" durch Zusammenfahren der beiden Backen der Zugprüfmaschine senkrecht mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/Minute auf eine waagrecht befestigte, sorgfältig gereinigte Glasplatte ohne Druckanwendung in einer Länge von etwa 3 cm aufgelegt. Danach erfolgte sofort mit gleicher Geschwindigkeit der Abzug des Klebestreifens von der Oberfläche. Die höchste für das Abziehen der Schlaufe benötigte Kraft wird als Maß für die Oberflächenklebrigkeit hergenommen. Der angegebene Wert in N/2.5cm ist der Mittelwert aus fünf Einzelmessungen, wobei jedes Mal ein frischer Klebestreifen und eine frische Glasoberfläche verwendet wurden.

Adhäsion (Schälfestigkeit SF):

[0044] Ein 20 cm langer und 2.5 cm breiter Klebestreifen wurde von einem Ende ausgehend in einer Länge von ca. 12 cm auf eine sorgfältig gereinigte Kristallglasoberfläche blasenfrei aufgelegt. Durch 5-maliges Walzen (hin und her) mit einer 2.2 kg schweren, mit Silicongummi überzogenen Stahlwalze wurde der Klebestreifen angedrückt. Nach 8-minütiger bzw. 24-stündiger Lagerung im Klimaraum bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde der Klebestreifen mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/Minute im 180° Winkel über eine Länge von 5 cm abgezogen. Die dazu benötigte durchschnittliche Kraft wurde gemessen. Die angegebenen Werte in N/2.5cm sind Mittelwerte aus jeweils 5 Einzelmessungen.

Kohäsion (Scherstandfestigkeit SSF):

[0045] Ein 5 cm langer und 2.5 cm breiter Klebestreifen wurde mit einer Fläche von 2.5 cm x 2.5 cm so auf eine sorgfältig gereinigte Glasplatte blasenfrei aufgelegt, daß das restliche Stück Klebestreifen über den Rand der Glasplatte hinausragte. Der Streifen wurde durch das Anwalzen (5-mal hin und her) mit einer mit Silicongummi überzogenen, 2.2 kg schweren Stahlwalze aufgedrückt. Nach einer Verklebungszeit von 8 Minuten wurde eine Glasplatte so in einem Winkel von 2° zur Senkrechten (um Schälkräfte sicher auszuschließen) in einer Halterung befestigt, daß das freie Ende des Klebestreifens nach unten hing. An diesem Ende wurde ein Gewicht von 2 kg frei hängend befestigt. Es wurde die Zeit bestimmt, bis sich das freie Ende des Klebestreifens unter dem Zug des Gewichtes von der Glasplatte löste. Die Messung wurde in einem Klimaraum bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die angegebenen Werte in Minuten sind Mittelwerte aus jeweils 3 Einzelmessungen.

Die Emission der Klebemittel wurde in einer Formulierung für Fußbodenkleber bestimmt:

Fußbodenkleberformulierung:

[0046]

Klebemitteldispersion	32.0 Gew.-%
Kollophoniumharz-Mischung	20.0 Gew.-%
Füllstoff (Omyacarb 6, Omya GmbH)	10.0 Gew.-%
Füllstoff (Omyacarb 20, Omya GmbH)	26.0 Gew.-%
Emulgator (Witcolate B 320)	0.5 Gew.-%
Verdicker (Latecoll D, 4 %-ig)	8.5 Gew.-%
Wasser	3.0 Gew.-%

[0047] Als Klebemitteldispersion wurde die Vac/E/VeoVa11-Dispersion aus Beispiel 3 eingesetzt und als Vergleich dazu die Vac/E/EHA-Dispersion aus Vergleichsbeispiel 15.

Die flüchtigen organischen Verbindungen der Formulierung wurden entsprechend der GEV-Prüfmethode (GEV = Gemeinschaft Emissionskontrollierter Verlegewerkstoffe e.V.) bestimmt. Mit der GEV-Prüfmethode wird das Emissionsverhalten von Verlegewerkstoffen nach definierter Lagerung in einer Prüfkammer ermittelt: Erfasst werden Stoffe, die als krebserzeugend oder krebverdächtig angesehen werden (K1, K2 oder K3 gemäß Gefahrstoffverordnung/TRGS 905) und polare und unpolare Stoffe, die nach definierter Lagerung verdampfen und danach gasförmig vorliegen (TVOC).

Die Emissionen welche aus der Kollophoniumharz-Mischung stammen, wie Longicyclen und Terpene, wurden nicht berücksichtigt.

Testung der Formulierung mit Dispersion aus Beispiel 3:

[0048] Nach einem Tag Lagerung wurden keine K-Stoffe (Acrylamid, Acrylnitril, Benzol, 1,4 Dioxan, Vinylacetat, Acetaldehyd und Formaldehyd) in der Prüfkammer detektiert. Nach 10 Tagen Lagerung wurden nur 77 ppm Essigsäure detektiert.

Testung der Formulierung mit Dispersion aus Vergleichsbeispiel 15:

[0049] Nach einem Tag Lagerung wurden keine K-Stoffe (Acrylamid, Acrylnitril, Benzol, 1,4 Dioxan, Vinylacetat, Acetaldehyd und Formaldehyd) in der Prüfkammer detektiert.

Nach 10 Tagen Lagerung wurden 76 ppm Essigsäure und 230 ppm 2-Ethylhexanol detektiert.

Tabelle 1

Klebemittelleigenschaften der Dispersionen						
Beispiel	Polymer	Tg (°C)	Tack (N/2.5cm)	SSF (min)	SF (N/2.5cm)	WSF (min/cm)
1	Vac/VeoVa11/E	-14.3	2.0	> 3000	9.4	180
2	Vac/VeoVa11/E	-19.4	2.7	> 3000	12.7	340
3	Vac/VeoVa11/E	-24.4	3.6	> 3000	14.7	150
4	Vac/VeoVa11/E	-24.5	9.5	230	17.9	250
5	Vac/VeoVa11/E	-21.2	5.7	600	16.0	195
6	Vac/VeoVa11/E	-20.2	3.9	> 3000	12.5	150
7	Vac/VeoVa11/E	-23.6	2.9	> 3000	11.7	> 10000
8	Vac/VeoVa10/E	-9.6	2.1	> 3000	8.3	180
9	Vac/VeoVa10/E	-12.3	2.4	> 3000	11.2	100
10	Vac/VeoVa10/E	-14.1	2.8	> 3000	12.2	240
V 11	Vac/E	-7.5	1.0	150	6.5	150
V 12	Vac/E	-25	2.0	160	8.0	180
V 13	Vac/E/EHA	-14.1	4.2	> 3000	7.5	170
V 14	Vac/E/EHA	-23.1	7.2	> 3000	9.0	340
V 15	Vac/E/EHA	-35.0	10.0	> 3000	15.5	450

Diskussion der Ergebnisse aus Tabelle 1:

[0050] Mit zunehmendem Einbau von VeoVa11 oder VeoVa10 nimmt die Tg ab und damit die Oberflächenklebrigkeit (Tack) und die Adhäsion (Schälfestigkeit SF) zu (Beispiele 1 bis 3, 8 bis 10). Die Oberflächenklebrigkeiten, Adhäsion und Kohäsion (Scherstandfestigkeit SSF) sind mit VeoVa11 bzw. VeoVa 10 deutlich besser (Beispiel 3) als im reinen VAc/E-System (Vergleichsbeispiel 12). Durch eine Verringerung des Molekulargewichts bekommt man Polymere mit reduzierter Kohäsion und dafür besserer Oberflächenklebrigkeit und Adhäsion (Beispiel 4).

Wie der Vergleich von Beispiel 4 mit Vergleichsbeispiel 14 zeigt, können mit VAc/VeoVa/E-Copolymeren bessere Oberflächenklebrigkeit und Schälfestigkeit im Vergleich zum Vac/E/Acrylat-System bei vergleichbarer Tg und Kohäsion erreicht werden.

Patentansprüche

1. Emissionsarme Klebemittel auf Basis einer wässrigen, schuttkolloidfreien Polymerdispersion oder daraus erhältlich, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern von Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisaten erhältlich durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation, in wässrigem Medium und in Gegenwart von einem oder mehreren Emulgatoren, eines Comonomergemisches aus

a) 5 bis 50 Gew.-% Ethylen,

b) 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 9 C-Atomen, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur Tg > 0°C aufweisen,

c) 5 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester aus der Gruppe der Vinylester von verzweigten Carbonsäuren mit 8 bis 13 C-Atomen, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur Tg < 0°C aufweisen,

d) 0,5 bis 10 Gew.-% eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 4 C-Atomen,

e) 0 bis 10 Gew.-% ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte, hydroxyalkylfunktionelle Comonomere.

f) 0 bis 10 Gew.-% weitere einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, wobei die Angaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Comonomere bezogen sind und sich auf 100 Gew.-% aufaddieren, und die damit erhaltene Dispersion gegebenenfalls getrocknet wird.

2. Emissionsarme Klebemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vinylester b) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 C-Atomen copolymerisiert werden.

3. Emissionsarme Klebemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Vinylester c) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Vinyl-2-Ethylhexanoat, Vinylaurat, Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 10 oder 11 C-Atomen und Vinylester von verzweigten Monocarbonsäuren mit 10 bis 13 C-Atomen copolymerisiert werden.

4. Emissionsarme Klebemittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomer d) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure und Maleinsäure copolymerisiert werden.

5. Emissionsarme Klebemittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomer e) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester mit C₁- bis C₅-Alkylrest copolymerisiert werden.

6. Emissionsarme Klebemittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomer f) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren Salze sowie Vinylpyrrolidon copolymerisiert werden.

7. Emissionsarme Klebemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisat ein Copolymer aus a) 10 bis 40 Gew.-% Ethylen, b) 35 bis 70 Gew.-% Vinylacetat, c) 10 bis 45 Gew.-% VeoVa10^R und/oder VeoVa11^R, d) 2 bis 6 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, e) 0 bis 5 Gew.-% Hydroxyethylacrylat und f) 0 bis 2 Gew.-% Acrylamid enthalten ist.

8. Verwendung der emissionsarmen Klebemittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebemittel als Haftkleber und als Bodenwand-, Wand- und Deckenklebstoff verwendet werden.

9. Verwendung der emissionsarmen Klebemittel nach Anspruch bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebemittel als emissionsarme Fußbodenkleber verwendet werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 1941

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.7)
X, Y	EP 0 295 727 A (SHELL INT RESEARCH) 21. Dezember 1988 (1988-12-21) gesamtes Dokument, insbesondere: * Seite 1, Zeile 25 - Zeile 45 * * Seite 4, Zeile 36 - Zeile 41 *	1-9	C09J4/00 C08F218/08 C08F218/10 C08F210/02 C09J131/02
Y, D	EP 0 841 351 A (AIR PROD & CHEM) 13. Mai 1998 (1998-05-13) * Seite 3, Zeile 18 - Zeile 42 * * Seite 4, Zeile 15 - Zeile 49 * * Beispiele 3,4 * * Seite 9, Tabelle 1 * * Ansprüche 1-3,9 *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.7)
			C09J C08F C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. August 2000	Prüfer Bettels, B
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 1941

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0295727 A	21-12-1988	DE 3879552 A	29-04-1993
		DE 3879552 T	20-05-1999
		ES 2053706 T	01-08-1994
EP 0841351 A	13-05-1998	US 6084024 A	04-07-2000
		CA 2220206 A	12-05-1998

EPO FORM P/461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)